PAT-NO:

JP02000185940A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000185940 A

TITLE:

HIGH-RIGIDITY GLASS CERAMIC

SUBSTRATE FOR INFORMATION

MAGNETIC MEMORY MEDIUM

PUBN-DATE:

July 4, 2000

INVENTOR - INFORMATION:

NAME COUNTRY GOTO, NAOYUKI N/A NAKAJIMA, KOSUKE N/AISHIOKA, JUNKO N/A

ASSIGNEE - INFORMATION:

NAME

COUNTRY OHARA INC N/A

APPL-NO:

JP10321759

APPL-DATE:

November 12, 1998

PRIORITY-DATA: 10062192 (February 26, 1998), 10271085 (

September 25, 1998)

, 10293566 (October 15, 1998)

INT-CL (IPC): C03C010/14, C03C003/087, C03C003/091,

C03C003/093

, C03C003/095 , C03C003/097 , C03C003/112 ,

C03C003/118

, C03C010/06 , C03C010/08 , G11B005/73

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To impart excellent surface smoothness, a high Young's modulus and a low specific gravity to a glass ceramic substrate by making the glass ceramic substrate have a specified ratio of its Young's modulus to its specific gravity and a specific Al2O3 content.

SOLUTION: The high-rigidity glass ceramic substrate is prepared so that it may have the ratio of its Young's modulus (GPa)/its specific gravity of 37-63 and the content of Al203 of 10-20 wt.%. This base plate substantially does not include Na20, K20, Li20, PfO and its main crystal phase comprises at least one selected from cordierite or cordierite solid solution, spinel crystals, solid solution of spinel crystal, enstatite, enstatite solid solution, β -quartz and β -quartz solid solution and the particle sizes of the crystals in individual crystal phases are adjusted to 0.05-0.30 μ m. Further, this base plate has a thermal expansion coefficient of 30× 10-7-50× 10-7/&deq; C in the temperature range from .-50-+70° C and the surface roughness Ra after polishing of the substrate is 3-9 Å and the maximum surface roughness Rmax is ≤100 Å.

COPYRIGHT: (C) 2000, JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2000-185940 (P2000-185940A)

(43)公開日 平成12年7月4日(2000.7.4)

(51) Ir	nt.Cl. ⁷	識別記号	F	I					テーマコート*(参考	≨)
C 0	3 C 10/14		С	0 3 C	10/14				4G062	
	3/087				3/087				5 D 0 0 6	
	3/091				3/091					
	3/093				3/093					
	3/095				3/095			•		
		審查	请求 有	前汉	找項の数 9	OL	(全	15 頁)	最終頁に続	ŧ<
(21) 出	上願番号	特願平10-321759	(7	1)出願	人 000128	784			•	
					株式会	社オハ	ラ			
(22) 出	瀬日	平成10年11月12日(1998.11.12)			神奈川	県相模	原市小	山1丁	目15番30号	
			(7	2)発明	者 後藤	直雪				-
(31) 個	6先権主張番号	特願平10-62192			神奈川	県相模	原市小	山1丁	目15番30号 本	朱
(32) 🖪	E 先日	平成10年2月26日(1998.2.26)			式会社	オハラ	内			
(33) 🚜	化作业	日本 (JP)	(7	2)発明:	者中島	耕介	,			
(31) 健	E先権主張番号	特顯平10-271085			神奈川	県相模	原市小	山1丁	115番30号 4	朱
(32) 🖪	E 先日	平成10年9月25日(1998, 9, 25)			式会社	オハラ	内			
(33) 傷	任先権主張国	日本 (JP)	(7-	1)代理	人 100070	747				
(31)傷	先権主張番号	特顧平10-293566			弁理士	坂本	徹	(外14	<u></u>	
(32) 🖪	E先日	平成10年10月15日(1998.10.15)								
(33) 🖟	E先権主張国	日本 (JP)								
V									最終頁に続	:<

(54) 【発明の名称】 情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミックス基板

(57)【要約】

【課題】 高記憶密度化のコンタクトレコーディングに 対応した表面平滑性と、高速回転ドライブに対応できる 高ヤング率・低比重特性を兼ね備えた情報磁気憶媒体用 高剛性ガラスセラミック基板、その製造方法および情報 磁気記憶媒体を提供する。

【解決手段】 ヤング率/比重が37~63の範囲, A 1203=10~20%未満にあることを特徴とする、情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミックス基板。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミック基板において、ヤング率(GPa)/比重=37~63の範囲およびA12O3=10%~20%未満の範囲にあることを特徴とする、情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミックス基板。

【請求項2】 Na2O, K2O, Li2O, PbOを実質上含有しないことを特徴とする、請求項1に記載の情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミックス基板。

【請求項3】 前記ガラスセラミックス基板において、その主結晶相は、(1) コージェライトまたはコージェライト固溶体および (2) スピネル結晶,スピネル結晶の固溶体,エンスタタイト,エンスタタイト固溶体。βー石英、βー石英固溶体の中から選ばれる少なくとも1種以上であることを特徴とする、請求項1または2に記載の情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミックス基板。

【請求項4】 前記ガラスセラミック基板において、各主結品相の結晶粒子径が0.05μm~0.30μmであることを特徴とする、請求項1~3いずれかに記載の20情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミックス基板。

【請求項5】 前記ガラスセラミック基板において、-50~+70℃の範囲における熱膨張係数が、30×10-7~50×10-7/℃の範囲であることを特徴とする、請求項1~4のいずれかに記載の情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミックス基板。

【請求項6】 前記ガラスセラミック基板において、研磨後の表面の表面粗度Ra(算術平均粗さ)が3~9 Å、表面最大粗さRmaxが100Å以下であることを特徴とする、請求項1~5のいずれかに記載の情報磁気 30記憶媒体用高剛性ガラスセラミックス基板。

【請求項7】 前記ガラスセラミック基板は酸化物基準の重量百分率で、

・ノエエロハーく、			
SiO2	40	~6	50%
MgO	10	~2	20%
A 1 2 O3	10	~2	20%未満
P2 O5	0	~	4%
B 2 O 3	0	~	4%
CaO	0.	5~	4%
BaO	0	\sim	5%
ZrO2	0	~	5%
TiO2	2.	5~	8%
Sb_2O_3	0	~	1%
A s 2 O 3	0	\sim	1 %
F	0	~	3%
SnO ₂	0	~	5%
М о Оз	0	\sim	3%
CeO	0	~	5%
F e 2 O3	0	\sim	5%

の範囲の各成分を含有する原ガラスを熱処理することに 50 ーディング、更にコンタクトレコーディング方式を採用

より得られ、該ガラスセラミックの主結晶相は、(1)コージェライトまたはコージェライト固溶体および(2)スピネル結晶、スピネル結晶の固溶体、エンスタタイト、エンスタタイト固溶体、 β - 石英固溶体の中から選ばれる少なくとも1種以上であることを特徴とする、請求項1~6のいずれかに記載の情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミックス基板。

【請求項8】 前記ガラスセラミックスは、ガラス原料を溶融、成型および徐冷後、結晶化熱処理条件として核形成温度が650℃~750℃、結晶化温度が750℃~1050℃で熱処理することにより得られことを特徴とする、請求項7に記載の情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミックス基板の製造方法。

【請求項9】 請求項1~8のいずれかに記載の情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミックス基板上に磁気媒体被膜を形成して成る情報磁気記憶媒体ディスク。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、情報記憶装置に用いられる情報磁気記憶媒体用基板、特にランプロード方式で主に用いられる、ニアコンタクトレコーディングあるいはコンタクトレコーディングに対応した、超平滑な基板表面を有し、しかも高速回転に対応し得る高ヤング率・低比重特性を有する、磁気ディスク基板等の情報記憶媒体用ガラスセラミックス基板、およびこの情報磁気記憶媒体用ガラスセラミックス基板の製造方法、ならびに情報磁気記憶媒体用ガラスセラミックス基板に成膜プロセスを施し形成される情報磁気記憶媒体に関する。

尚、本明細書において「情報磁気記憶媒体」とは、パーソナルコンピュータのいわゆるハードディスクとして使用されるような、固定型ハードディスク, リムーバル型ハードディスク, カード型ハードディスクや、データストレージやデジタルビデオカメラ・デジタルカメラにおいて使用可能なディスク状情報磁気記憶媒体を意味する

[0002]

【従来の技術】近年、従来の固定型情報磁気記憶装置に対して、リムーバル方式やカード方式等の情報磁気記憶装置が検討、実用段階にありデジタルビデオカメラ・デジタルカメラ等の用途展開も始まりつつある。この様な動向により、パーソナルコンピュータのマルチメディア化やデジタルビデオカメラ,デジタルカメラ等の普及が近年急速に進みつつあり、動画や音声等の大きなサイズのデータを扱うべく、大容量の情報磁気記憶装置が求められている。これに対応するため、情報磁気記憶媒体はビットおよびトラック密度を増加させ、ビットセルのサイズを縮小化して面記録密度を大きくしなければならず、一方磁気へッドはビットセルの縮少化に合わせディスク表面により近接して作動する、ニアコンタクトレコーディング、悪にコンタクトレコーディング、悪にコンタクトレコーディングを表面により近接して作動する、ニアコンタクトレコーディングを表面により近接して作動する、ニアコンタクトレコーディングを表面により近接して作動する、ニアコンタクトレコーディングを表面によりである。

する方向へ進みつつある。

【0003】ところで、従来磁気ディスク用基板材として、アルミニウム合金が広く用いられているが、アルミニウム合金基板では、種々の材料欠陥の影響により、研磨工程における基板表面の突起またはスポット状の凹凸を生じ平坦性、平滑性の点で、前記の高密度磁気記憶媒体用基板として十分でなく、またアルミニウム合金は軟かい材料であるため、ヤング率、表面硬度が低いためドライブの高速回転において振動が激しく変形が生じやすく薄形化に対応することがむずかしいという問題も有している。更にヘッドの接触による変形傷を生じメディアを損傷させてしまう等、今日の高密度記録化に十分対応できない。

【0004】一方、アルミニウム合金基板の問題点を解 消する材料として、化学強化ガラスのアルミノシリケー トガラス特開平8-48537、特開平5-32431 (SiO₂-A1₂O₃-Na₂O)が知られているが、こ の場合、(1)研磨は化学強化後に行なわれ、ディスク の薄板化における強化層の不安定要素が高い。また強化 相は、長期の使用において経時変化を発生し、磁気特性 20 を悪化させてしまう。(2)ガラス中にNa₂O, K₂O 成分を必須成分として含有するため、成膜特性が悪化 し、Na₂O, K₂O溶出防止のための全面バリアコート 処理が必要となり、製品の低コスト安定生産性が難しい 欠点がある。(3)ガラスの機械的強度を向上させるた めに化学強化を行っているが、基本的に表面相と内部相 の強化応力を利用するものであり、ヤング率は通常のア モルファスガラスと同等である83GP a以下と高速回 転ドライブへの使用に限界がある等、やはり高密度磁気 記憶媒体用基板としての特性は不十分である。

【0005】更にアルミニウム合金基板や化学強化ガラス基板に対して、いくつかの結晶化ガラスが知られている。例えば、特開平9-35234号公報,EP0781731A1号公報に開示される磁気ディスク用ガラスセラミックス基板は、 Li_2O-SiO_2 系組成から成り、結晶相は二珪酸リチウムと $\beta-$ スポジューメン、あるいは二珪酸リチウムと $\beta-$ クリストバライトを析出させたものであるが、高速回転に対するヤング率と比重の関係を全く検討しておらず、何の示唆も与えていない。尚、この系のガラスセラミックスのヤング率は100G40

【0006】これらの低ヤング率を改善すべく、特開平9-77531号公報には $SiO_2-A1_2O_3-MgO-ZnO-TiO_2$ 系結晶化ガラスが開示されている。この結晶化ガラスは、主結晶相が多量のスピネル結晶で、副結晶として $MgTi_2O_5$ と他複数の結晶を含み、ヤング率が93.4~160.11GPaの結晶化ガラスおよびこの結晶化ガラスからなる磁気記憶用剛性ディスクを構成する基体であるが、この材料は主結晶相が(Mg/Zn) $A1_2O_3$ および/または(Mn/Zn)

2TiO4で表されるスピネル結晶(副結晶相においては他複数の結晶が選択可能)においてA12O3を多量に含むものであり、後述する本発明のようにA12O3の比較的少ない高ヤング率特性と低比重を兼ね備えた、ガラスセラミックスとは異なるものである。しかも、この様にA12O3を多量に含むと、原ガラスの溶融性が低下したり、耐失透性が悪化する等の問題を生じ、生産上も好ましくなく、また、高速回転ドライブに必要なヤング率(GPa)/比重の関係や比重の値そのものについても全く検討されておらず、これらに対する示唆も何ら与えていない。特に比重については全て2.87以上と高いものとなっている。したがって、単に硬質な材料を提案しているにすぎない。しかもこの系の結晶化ガラスは硬度が高くなり過ぎるため、加工性が悪く量産性に劣るという大きな問題があり、高密度情報磁気記憶媒体用基板

[0007]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、前記 従来技術に見られる諸欠点を解消すべく、前記のような 高記録密度化動向に対応し得る情報磁気記憶媒体用基板 として、溶融性、耐失透性および加工性に優れ、高記憶 密度のコンタクトレコーディング化に対応した基板表面 の平滑性に優れると同時に、高速回転ドライブに対応し た高ヤング率・低比重特性を兼ね備えた情報磁気記憶媒 体用ガラスセラミックス基板、およびその製造方法なら びにこのガラスセラミック基板上に磁気媒体の被膜を形 成してなる情報磁気記憶媒体を提供することにある。 【0008】

としての改善効果は不十分なものである。

【課題を解消するための手段】本発明者は、上記目的を 達成するために鋭意試験研究を重ねた結果、高速回転ド ライブに対応するためには、情報磁気記憶媒体基板は高 速回転時のたわみによるディスク振動を防止すべく、高 剛性、低比重でなけらばならず、このため最適な基板の ヤング率と比重の比はヤング率 (GPa)/比重=37 ~63であることを発見し、本発明に到達した。また本 発明者は、上記目的を達成するために主結晶相が(1) コージェライトまたはコージェライト固溶体および (2) スピネル結晶, スピネル結晶の固溶体, エンスタ **タイト,エンスタタイト固溶体,β-石英,β-石英固** 溶体の中から選ばれる少なくとも1種以上であることに 限定され、且つ各析出結晶粒子は、いずれも微細な球状 粒子形状であり、原ガラスの溶融性、耐失透性および研 磨加工性に優れ、研磨後の表面もより平滑性に優れ、高 速回転に対応した高ヤング率と低比重を兼ね備えてい る、情報磁気記憶媒体用ガラスセラミック基板が得られ ることを見い出し、本発明に至った。

【0009】すなわち、請求項1に記載の発明は、情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミック基板において、ヤング率(GPa)/比重=37~63の範囲およびA501203=10%~20%未満の範囲であることを特徴と

する、情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミックス基 板であり、請求項2に記載の発明は、Na2O, K2O, Li₂O, PbOを実質上含有しないことを特徴とす る、請求項1に記載の情報磁気記憶媒体用高剛性ガラス セラミックス基板であり、請求項3に記載の発明は、前一 記ガラスセラミックス基板において、その主結晶相は、 (1) コージェライトまたはコージェライト固溶体およ び(2)スピネル結晶、スピネル結晶の固溶体、エンス タタイト, エンスタタイト固溶体, β - 石英, β - 石英 固溶体の中から選ばれる少なくとも1種以上であること を特徴とする、請求項1または2のいずれかに記載の情 報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミックス基板であ り、請求項4に記載の発明は、前記ガラスセラミック基 板において、各主結晶相の結晶粒子径が0.05μm~ 0.30μ mであることを特徴とする、請求項1~3の いずれかに記載の情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラ ミックス基板であり、請求項5に記載の発明は、前記ガ ラスセラミック基板において、-50~+70℃の範囲 における熱膨張係数が、30×10-7~50×10-7/ ℃の範囲であることを特徴とする、請求項1~4のいず 20 れかに記載の情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミッ クス基板であり、請求項6に記載の発明は、前記ガラス セラミック基板において、研磨後の表面の表面粗度Ra (算術平均粗さ)が3~9Å、表面最大粗さRmaxが 100 Å以下であることを特徴とする、請求項1~5の いずれかに記載の情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラ ミックス基板であり、請求項7に記載の発明は、前記ガ ラスセラミック基板は酸化物基準の重量百分率で、

		/*
SiO2	40 ~	60%
MgO	10 ~	20%
A 1 2 O3	10 ~	·20%未満
P2 O5	0 ~	4%
B2 O3	0 ~	4%
CaO ·	0.5~	4%
ВаО	0 ~	5%
Z r O ₂	. 0 ~	5%
ТіОг	2.5~	8%
S b 2 O 3	0 ~	1%
A s 2 O 3	0 ~	1 %
F	0 ~	3%
SnO_2	0 ~	5%
М 🔿 Оз	0 ~	3%
CeO	0 ~	5%
F e 2 O3	0 ~	5%
A TOTAL	B / + A + + + + + + + + + + + + + + + + +	

の範囲の各成分を含有する原ガラスを熱処理することにより得られ、該ガラスセラミックの主結晶相は、(1)コージェライトまたはコージェライト固溶体および(2)スピネル結晶、スピネル結晶の固溶体、エンスタタイト、エンスタタイト固溶体、β-石英、β-石英固溶体の中から選ばれる少なくとも1種以上であることを50

特徴とする、請求項1~6のいずれかに記載の情報磁気 記憶媒体用高剛性ガラスセラミックス基板であり、請求 項8に記載の発明は、前記ガラスセラミックスは、ガラ ス原料を溶融、成型および徐冷後、結晶化熱処理条件と して核形成温度が650℃~750℃、結晶化温度が7 50℃~1050℃で熱処理することにより得られこと を特徴とする、請求項7に記載の情報磁気記憶媒体用高 剛性ガラスセラミックス基板の製造方法であり、請求項 9に記載の発明は、請求項1~8のいずれかに記載の情 10 報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミックス基板上に磁 気媒体被膜を形成して成る情報磁気記憶媒体ディスクで ある。尚、本明細書において、スピネル結晶とは、(M gおよび/またはZn)Al2O4, (Mgおよび/また はZn)2TiO4,前記2結晶間の固溶体としての混合 物の中から選ばれる少なくとも一種以上を指しており、 また、固溶体とは、前記各結晶にその他の成分が一部、 置換および/または侵入したものを指す。

【0010】本発明のガラスセラミックの物理的特性, 主結晶相と結晶粒径,表面性状,組成範囲を上記のよう に限定した理由を以下に示す。尚、組成については、原 ガラスと同様酸化物基準で表示する。

【0011】まずは、ヤング率および比重について述べ る。前記のように、記録密度およびデータ転送速度を向 上するために、情報磁気記憶媒体基板の高速回転化傾向 が進行しているが、この傾向に対応するには、基板材は 10000rev/分以上の高速回転時のたわみによるディスク 振動を防止すべく、高剛性、低比重でなければならな い。単に高剛性であっても、比重が大きければ、高速回 転時にその重量が大きいことによってたわみが生じ、振 30 動を発生する。逆に低比重でも剛性が小さければ、同様 に振動が発生する。したがって、高剛性でありながら、 低比重という一見相反する特性のバランスを取らなけれ ばならず、その範囲はヤング率(GPa)/比重=37 ~63であることが判った。好ましい範囲は、ヤング率 (GPa) / 比重=40~63であり、更に好ましい範 囲はヤング率 (GPa) /比重=47~63であり、最 も好ましい範囲はヤング率 (GPa) /比重=50~6 3である。尚、剛性についてもより好ましい範囲があ り、例え低比重であっても前記振動発生問題の点からす 40 ると、少なくとも120GPa以上が好ましいが、基板 の加工性や比重の増加から勘案して上限は150GPa 以下が好ましい。比重についても同様で、前記振動発生 問題の点からすると、例え高剛性であっても3.50以 下でないと、その自重により高速回転時に基板の振動が 発生しやすくなり、逆に比重が2.3未満では所望の剛 性を有する基板を実質上得難い。この点を考慮した時の 好ましい比重の範囲は2.5~3.3である。

【0012】次にNa₂O, K₂O, Li₂O, PbO成分についてであるが、磁性膜の高精度化, 微細化において、材料中にNa₂O, K₂O, Li₂O成分を含有する

と、基板が高温となる成膜工程においてこれらのイオンが磁性膜中に拡散(特に成膜温度の高いバリウムフェライト垂直磁化膜では顕著である)し、磁性膜粒子の粗大化や配向性が悪化するため、これらの成分を実質的に含有しないことが重要である。また環境上好ましくないPbO成分も含有すべきではない。

【0013】次に主結晶相についてであるが、まず本発 明の一側面において主結晶相は、(1)コージェライト またはコージェライト固溶体および(2)スピネル結 晶,スピネル結晶の固溶体、エンスタタイト、エンスタ タイト固溶体, β-石英, β-石英固溶体の中から選ば れる少なくとも1種以上であることを特徴としている。 これは上記結晶相が、良好な加工性を有し、剛性増加に も寄与し、析出結晶粒径が比較的小さくすることがで き、更に、他の結晶相よりも格段の低比重化が実現でき るという有利な面があるためである。尚、前記各結晶相 において、コージェライト, スピネル結晶, エンスタタ イト、 β - 石英の各結晶相の析出とその割合は、MgO, SiO₂, Al₂O₃の含有割合により、またこれら 4結晶相とこれら4結晶相の固溶体相の析出とその割合 20 は、MgO, SiO₂, Al₂O₃とその他の成分の含有 割合により決定される。

【0014】次に析出結晶粒径と表面粗度についてであ るが、先に述べたように、記録密度向上のためのニアコ ンタクトレコーディングやコンタクトレコーディング方 式に対応するには、情報磁気記憶媒体の表面の平滑性が 従来品よりも良好でなければならない。従来レベルの平 滑性で磁気媒体への高密度入出力を行おうとしても、へ ッドと媒体間の距離が大きいため、磁気信号の入出力を 行うことができない。またこの距離を小さくしようとす ると、媒体の突起とヘッドが衝突し、ヘッド破損や媒体 破損を引き起こしてしまう。この様な理由から、ニアコ ンタクトレコーディングやコンタクトレコーディング方 式に対応するためには、ディスク用基板表面の平滑性 は、表面粗度(Ra)=3~9Å, 最大粗さ(Rma x)=100Å以下であることが必要である。好ましく は、表面粗度(Ra)=3~7Å, 最大粗さ(Rma) x)=95Å以下であり、更に好ましくは、表面粗度 (Ra) = 3~6Å, 最大粗さ (Rmax) = 90Å以 下である。

【0015】次にこれら析出結晶の粒子形態と粒径についてであるが、本願のようなガラスセラミックス基板のように高剛性で且つ超平滑性(データ領域で3~9Å)を有するガラスセラミックス基板を得るためには、その結晶粒子と形状が重要な因子となる。上記各結晶の結晶粒径より大きくても小さくても、所望の強度および表面粗度は得られない。

【0016】次に熱膨張率についてであるが、ビットおよびトラック密度を増加させ、ビットセルのサイズを縮小化するにおいては、媒体と基板の熱膨張係数の差が大 50

きく影響する。このため、-50~+70℃の温度範囲 における熱膨張係数は、30×10⁻⁷~50×10⁻⁷/ ℃であることが必要である。

【0017】次に組成限定理由について述べる。まずSiO2成分は、原ガラスの熱処理により、主結晶相として析出するコージェライト,コージェライト固溶体,エンスタタイト。エンスタタイト固溶体。 β -石英固溶体結晶を生成する極めて重要な成分であるが、その量が40%未満では、得られたガラスセラミックスの析出結晶相が不安定で組織が粗大化し、また、60%を超えると原ガラスの溶融・成形性が困難になる。尚、これら結晶相を析出するには熱処理条件も重要な因子となるが、より広い熱処理条件とすることができる、より好ましい範囲は $48.5\sim58.5\%$ である。

【0018】MgO成分は、原ガラスの熱処理により、 主結晶相として析出するコージェライト、コージェライ ト固溶体、スピネル結晶、スピネル結晶の固溶体、エン スタタイト, エンスタタイト固溶体, β - 石英, β - 石 英固溶体結晶を生成する極めて重要な成分であるが、そ の量が10%未満では、所望とする結晶が得られず、得 られたガラスセラミックスの析出結晶が不安定で組織が 粗大化しやすく、さらに溶融性が悪化する。また20% をを超えると失透性が悪化する。尚、SiO2と同様の 理由による、より好ましい範囲は13~20%である。 【0019】A12O3成分は、原ガラスの熱処理によ り、主結晶相として析出するコージェライト、コージェ ライト固溶体, スピネル結晶, スピネル結晶の固溶体, β-石英固溶体結晶を生成する極めて重要な成分である が、その量が10%未満では、所望とする結晶相が得ら れず、得られたガラスセラミックスの析出結晶相が不安 定で組織が粗大化しやすく、さらに溶融性が悪化する。 また20%以上では原ガラスの溶融性および失透性が悪 化すると共に、スピネル結晶の析出量が異常に多くなっ て、硬度を必要以上に高くし、研磨等における加工性が 著しく低下する。尚、上記と同様の理由による好ましい 範囲は10~18%未満、特に好ましい範囲は10~1 7%である。

【0020】P205成分は、ガラスの結晶核形成剤として機能する上に、原ガラスの溶融・成型性の改善と耐失 透性を改善するために効果的であるが、4%以内で十分である。尚、好ましい範囲は1~3%である。

【0021】B203成分は、原ガラスの溶解成形時の粘度をコントロールするのに効果的であるが、その量は、4%以内で十分である。

【0022】CaO成分は、ガラスの溶融性を向上させるのと同時に析出結晶相の粗大化を防止する成分であるが、その量が0.5%未満では上記効果が得られず、また、4%を超えると析出結晶の粗大化、結晶相の変化および化学的耐久性が悪化する。尚、好ましい範囲は1~3%である。

【0023】BaO成分はガラスの溶融性を向上させる ために添加しうるが、その量は5%で十分である。尚、 好ましい範囲は $1\sim3%$ である。

【 O O 2 4 】 Z r O₂成分およびT i O₂成分は、ガラスの結晶核形成剤として機能する上に、析出結晶相の微細化と材料の機械的強度向上、および化学的耐久性の向上に効果を有する事が見出された極めて重要な成分であるが、 Z r O₂成分は5%以内で十分であり、 T i O₂成分は、2.5%未満では上記効果が得られず、8%を超えると原ガラスの溶融が困難となり、耐失透性が悪化する。尚、上記 S i O₂と同様の理由による、より好ましい範囲は2~8%である。

【0025】Sb₂O₃、As₂O₃成分は、ガラス溶融の際の清澄剤として使用するが、それぞれ1%以内で十分である。

【0026】F成分は、ガラスの溶融性を向上させるのに添加し得るが、3%以内で十分である。

【0027】SnO2, MoO3, CeO, Fe2O3成分は、ガラスの着色剤または着色することによる表面欠陥の検出感度の向上、およびLD励起固体レーザーの吸収 20特性を向上させるのに各成分の合計で5%まで添加し得る。また、MoO3成分は3%以内が好ましい。尚、SnO2、MoO3成分は、熱処理前のガラス状態では透光性があるが、熱処理結晶化後に着色化するという重要な*

*成分である。

【0028】そして本発明の情報磁気記憶媒体用ガラスセラミック基板を製造するには、上記の組成を有するガラスを溶解し、熱間成形および/または冷間加工を行った後650℃~750℃の範囲の温度で1~12時間熱処理して結晶核を形成し、続いて750℃~1050℃の範囲の温度で約1~12時間熱処理して結晶化を行う。

[0029]

【発明の実施の形態】次に本発明の好適な実施例について説明する。表1~表7は本発明の磁気ディスク用ガラスセラミック基板の実施組成例(No.1~17)および比較組成例として従来の化学強化ガラスのアルミノシリケートガラス(特開平8-48537号公報)を比較例1、Li2O-SiO2系ガラスセラミックス(特開平9-35234号公報)を比較例2、SiO2-Al2O3-MgO-ZnO-TiO2系結晶化ガラス(特開平9-77531号公報)を比較例3として、その組成、核形成温度、結晶化温度、結晶相、結晶粒子径、ヤング率、比重、ヤング率(GPa)/比重、研磨後の表面粗度(Ra)、最大表面粗さ(Rmax)、-50~+70℃における熱膨張係数を示す。

[0030]

【表1】

這面化後に看巴化すると	いり里安は*	【表】	
		実 施 例	
	1	2	3
S i O ₂	54.0	56.8	57.5
MgO	14.0	16.0	16.0
Al_2O_3	19.5	17.0	14.0
P_2O_5		_	1.0
B, O,	_	1.0	2. 0
CaO	2.0	2.2	2.5
BaO	2.0	_	_
Z r O ₂	-		0.5
TiO	5.0	5.5	6.0
Sb_2O_3	_		_
As ₂ O ₃	0.5	0.5	0.5
F	_	_	_
F e 2 O 3	3.0	1.0	_
核形成温度	670	700	680
結晶化温度	1000	950	930
	コージェライト	コージェライト	コージ・ェライト
結晶相	0.3 µm	0.3μm	0.3μ m
粒子径	スヒ°ネル	スヒ°ネル	エンスタタイト
	$0.1 \mu m$	0.1μm	$0.1 \mu \text{m}$
ヤング率 (GPa)	1 3 5	1 2 8	1 4 3
比重 (g/cc)	2.65	2.60	2.58
ヤング率(GPa)/比重	50.9	49.2	55.4
表面粗度 Ra(A)	9	7	8
最大表面粗さ R max(A)	9 8	8 1	7 8
熱膨張係数。			
(×10 ⁻⁷ /°C)	3 7	3 5	4 6
(-50~+70℃)			

[0031]

* * (表2)					
		実 施 例	•		
	4	5	6 .		
SiO ₂	57.1	45.6	56.0		
MgO	14.0	18.0	10.4		
A 1 2 O3	17.9	19.5	15.0		
P2 O5	_	3.0			
В, О,	3.0	2.5	3.0		
CaO	2.0	2.0	3.8		
ВаО	-	0.5	_		
ZrO _i	- .				
$T i O_t$	5.5	8.0	7.0		
Sb_2O_3	_		<u> </u>		
As ₂ O ₃	0.5	0.9	-		
· F	_	-	_		
F e 2 O 3	_	_	4.8		
核形成温度	650	650	720		
結晶化温度	980	940	1000		
	コージ゛ェライト	コージェライト	ユーシェライト		
結晶相	0.3µm	0.3µm	0.3μm		
粒子径	βー石英	β−石英	β−石英		
	0.1μm.	0.1μm	0.1μm		
ヤング 率 (GPa)	1 3 3	1 2 1	141		
比重 (g/cc)	2.64	2.50	2.90		
ヤング率(GPa)/比重	50.4	48.4	48.6		
表面粗度 Ra(A)	5	4	9		
最大表面組さ R max(A)	6 4	4 8	9 4		
熱膨張係数					
(×10 ⁻⁷ /°C)	30	48	36		
(-50~+70℃)					

[0032]

※ ※【表3】

1 1		
	1	1
		4

		実 施 例	
	. 7	8	9
S i O,	59.5	60.0	41.7
MgO	17.0	19.5	17.0
A 1 ₂ O ₃	12.0	10.9	18.7
P, O,	3.0	0.9	3.9
B_2O_3	2.0	1. 5	1.0
CaO	0.5	- ,	3.8
ВаО	2.0		
$Z r O_z$	-		2.8
TiOz	4.0	3.5	6.6
Sb_zO_3	-	0.9	0.5
A s 2 O 3	_	-	_
F		2.8	
F.e 2 O 3	1	1	4.0
核形成温度	700	730	750
結晶化温度	960	1000	1050
	コーシ*ェライト	コージェライト	コージ・ェライト
結晶相	0.3μm	0.3μm	0.3µm
粒子径	βー石英	β−石英	β 一石英
	0.1μm	0.1μm	0.1μm
ヤング率 (GPa)	138	1 2 0	151
比重(g/cc)	2.81	2.60	2.65
ヤング率(GPa)/比重	49.1	46.2	57.0
表面粗度 Ra(A)	6	8	7
最大表面粗さ Rmax(A)	70	7 8	6 7
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /℃) (-50~+70℃)	3 2	4 1	3 8

[0033]

* *【表4】

.15

16

		実 施 例	Δ .
	10	1 1	1 2
SiO,	45.1	55.0	56.0
MgO	18.0	18.0	11.0
A l 2 O 3	19.5	10.0	14.5
P, O,	3,0	1.0	2.0
B_zO_3	2.5	3.5	3.0
CaO	2.0	3.0	4.0
BaO	0.5	1.0	4.0
ZrO ₂		5.0	_
TiO ₂	7.5	2.5	4.0
S b, O,		0.5	0.5
As_3O_3	0.9		_
F		_	-
Fe, O,	$SnO_{2}=1.0$	$M \circ O_3 = 0.5$	CeO = 1.0
核形成温度	650	750	670
結晶化温度	940	1050	1050
	コージ・ェライト	コージ゛ェライト	コーシ*ェライト
結晶相	0.3μm	0.3μm	˙0.3μm
粒子径	β−石英	β−石英	β−石英
	0.1μω	0.1μm	0.1μm
ヤング率 (GPa)	121	1 4 3	1 2 2
比重 (g/cc)	2.50	2.90	2.70
ヤング率(GPa)/比重	48.4	49.3	45.2
表面粗度 Ra(A)	4	6	8 .
最大表面粗さRmax(A)	4 8	7 8	7 6
熱膨張係数 (×10 ⁻¹ /℃) (-50~+70℃)	4 8	3 6	. 41

[0034]

* *【表5】

17			18
		実 施 例	
	1 3	1 4	15
S i O ₂	55.5	50.0	56.2
MgO	18.0	13.0	11.0
A 1, 0,	10.0	18.0	14.5
P _z O ₅	1.0	3.1	2.0
$B_{z}O_{3}$	3.5	3.9	30
CaO	3.0	1.0	4.0
BaO	1.0	3.0	4.8
ZrOz	5.0		_
TiOz	2.5	7.5	4.0
Sb_2O_3	0.5	0.5	0.5
As_2O_3	_	_	_
F			_
Fe_2O_3		- 1	_
核形成温度	750	670	670
結晶化温度	1050	900	1050
	コージ・ェライト	コージ・エライト	コージ*ェライト
	0.3μm	0.1μm	0.3μm
結晶相	β−石英	β −石英	β −石英
粒子径	0.1μπ	0.1 μm	0.1μm
ヤング率 (G Pa)	1 4 3	120	122
比重 (g/cc)	2.90	3.10	2.70
ヤング率(GPa)/比重	49.3	38.7	45.2
表面粗度 Ra(A)	6	5	8
最大表面組さ R max(A)	7 8	4 9	7 6
熱膨張係数		111111	
(×10 ⁻⁷ /℃)	36	4 2	4 1
(-50~+70℃)			

[0035]

*【表6】

	実 施 例		
•	1 6	1 7	
S i O,	55.0	53.5	
MgO	15.0	15.0	
A 1, O ₃	17,0	18.0	
P_zO_5	1.0	2.0	
$B_z O_3$	2.0	_	
CaO	1.0	2.0	
BaO	4.0	2.0	
ZrO_i	_	_	
T i O,	4.5	7. 0	
S b, O,	0.5	_	
A 5 2 O 3	_	0.5	
F	<u> </u>	_	
Fe_2O_3	-	_	
核形成温度	700	700	
結晶化温度	950	970	
	コージ・ェライト	コージ・ェライト	
結晶相	0.3μπ	0.3μm	
粒子径	β−石英	β−石英	
	0.1μm	0.1µm	
ヤング率 (G Pa)	128	134	
比重 (g/cc)	2.80	2.77	
ヤング率(GPa)/比重	44.4	48.4	
表面粗度 Ra(A)	. 7	6	
最大表面粗さRmax(A)	6 8	6 1	
熱膨張係数			
(×10 ⁻¹ /°C)	37	30	
(-50~+70°C)			

[0036] "

* *【表7】

			22
*		比較例	
	1	2	3
S i O ₂	62.0	78.5	43.0
MgO	_	_	
A1203	16.0	4.4	26.8
P_2O_5	_	2.0	_
ZnO	-	_	23.0
Li ₂ O	7.0	12.5	_
他のアルカリ成分	$Na_f O = 9.0$	$K_2 O = 2.8$	$K_2 O = 24$
Zr0,	4.0	_	
TiO ₂	_	_	_
Sb_2O_3	0.5	0.2	_
As ₂ O ₃		_	_
S n O ₂			_
MoO ₃	<u> </u>		_
CeO	_	_	_
その他の成分	_	_	$Ga_2O_3 = 4.8$
核形成温度		450	800
結晶化温度	~	850	950
		二珪酸リチウム	スピネル
結晶相		0.10μm	0.10μω
粒子径	_	$\alpha - \beta y_{\lambda} + n^{*} \beta + 1$	
	-	0.30μm	
ヤング率 (G Pa)	8 2	9 2	110.5
比重 (g/cc)	2.54	2.51	3.24
ヤング率(GPa)/比重	32.3	36.0	34.1
表面粗度 Ra(A)	8	1 1	6 5
最大表面組さRmax(A)	8.6	140	679
熱膨張係数			
((×10 ⁻¹ /℃)	70	6 1	53
(-50~+70℃)			

【0037】本発明の上記実施例のガラスは、いずれも の溶解装置を用いて約1350~1490℃の温度で溶 解し攪拌均質化した後ディスク状に成形して、冷却しガー ラス成形体を得た。その後これを650~750℃で約 1~12時間熱処理して結晶核形成後、750~105 0℃で約1~12時間熱処理結晶化して、所望のガラス セラミックを得た。ついで上記ガラスセラミックを平均 粒径5~30μmの砥粒にて約10分~60分ラッピン グし、その後平均粒径0.5~2µmの酸化セリューム にて約30分~60分間研磨し仕上げた。

【0038】表1~7に示されるとおり、本発明と従来 40 のアルミノシリケート化学強化ガラス, Li2O-Si O2系ガラスセラミックス、SiO2-Al2O3-MgO -ZnO-TiO₂系ガラスセラミックスの比較例とで は、ガラスセラミックスの結晶相が異なり、ヤング率と 比重の関係においても、アルミノシリケート化学強化ガ ラス、Li2O-SiO2系ガラスセラミックスに比較し 高剛性もしくは低比重である。本比較例における、比較*

*的高剛性・低比重のSiO2-Al2O3-MgO-Zn 酸化物,炭酸塩,硝酸塩等の原料を混合し、これを通常 30 〇一Ti〇2系ガラスセラミックスは、非常に硬質な材 料であるために、表面粗度において所望の値が得られな かった。これに対し本発明のガラスセラミックスは加工 性に優れ、目的とする平滑性が充分得られ、加えて、結 晶異方性、異物、不純物等の欠陥がなく組織が緻密で均 質・微細であり、種々の薬品や水による洗浄、あるいは エッチングにも耐え得る化学的耐久性を有するものであ

[0039]

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、上 記従来技術に見られる諸欠点を解消しつつ、溶融性、耐 失透性および加工性に優れ、高記憶密度のコンタクトレ コーディング化に対応した基板表面の平滑性に優れると 同時に、高速回転ドライブに対応した高ヤング率・低比 重特性に兼ね備えた情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセ ラミック基板およびその製造方法ならびにこのガラスセ ラミック基板上に磁気媒体の被膜を形成してなる情報磁 気記憶媒体を提供することができる。

【手続補正書】

【提出日】平成11年10月13日(1999.10.13)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミック基板において、ヤング率(GPa)/比重=37~63の範囲およびA12O3=10重量%~20重量%未満の範囲にあることを特徴とする、情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミックス基板。

【請求項2】 Na₂O, K₂O, Li₂O, PbOを実質上含有しないことを特徴とする、請求項1に記載の情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミックス基板。

【請求項3】 前記ガラスセラミックス基板において、その主結晶相は、(1) コージェライトまたはコージェライト固溶体および (2) スピネル結晶、スピネル結晶の固溶体、エンスタタイト、エンスタタイト固溶体、 β ー石英、 β ー石英固溶体の中から選ばれる少なくとも1種以上であることを特徴とする、請求項1または2に記載の情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミックス基板。

【請求項4】 前記ガラスセラミック基板において、各主結晶相の結晶粒子径が0.05μm~0.30μmであることを特徴とする、請求項1~3いずれかに記載の情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミックス基板。

【請求項5】 前記ガラスセラミック基板において、-50~+70℃の範囲における熱膨張係数が、30×10-7~50×10-7/℃の範囲であることを特徴とする、請求項1~4のいずれかに記載の情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミックス基板。

【請求項6】 前記ガラスセラミック基板において、研磨後の表面の表面粗度Ra(算術平均粗さ)が3~9 Å、表面最大粗さRmaxが100Å以下であることを特徴とする、請求項1~5のいずれかに記載の情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミックス基板。

【請求項7】 前記ガラスセラミック基板は酸化物基準の重量百分率で

シエエロカーく、			
SiO2	40	~6	0%
MgO	10	~2	0%
A 1 2 O3	10	~2	0%未満
P2 O5	0	~	4%
B ₂ O ₃	0	~	4%
CaO	0.	5~	4%
ВаО	0	~	5%
ZrO_2	 0	~	5%
TiO2	2.	5~	8%

Sb_2O_3	0	~	1%
$A s_2 O_3$	0	~	1%
F	0	~	3%
S n O ₂	0	~	5%
М о Оз	0	\sim	3%
CeO	Ö	~-	5%
F e 2 O3	0 .	\sim	5%

の範囲の各成分を含有する原ガラスを熱処理することにより得られ、該ガラスセラミックの主結晶相は、(1)コージェライトまたはコージェライト固溶体および(2)スピネル結晶,スピネル結晶の固溶体,エンスタタイト,エンスタタイト固溶体,β-石英、β-石英固溶体の中から選ばれる少なくとも1種以上であることを特徴とする、請求項1~6のいずれかに記載の情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミックス基板。

【請求項8】 前記ガラスセラミックスは、ガラス原料を溶融、成型および徐冷後、結晶化熱処理条件として核形成温度が650℃~750℃、結晶化温度が750℃~1050℃で熱処理することにより得られことを特徴とする、請求項7に記載の情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミックス基板の製造方法。

【請求項9】 請求項1~8のいずれかに記載の情報磁 気記憶媒体用高剛性ガラスセラミックス基板上に磁気媒 体被膜を形成して成る情報磁気記憶媒体ディスク。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】すなわち、請求項1に記載の発明は、情報 磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミック基板において、 ヤング率(GPa)/比重=37~63の範囲およびA 1203=10重量%~20重量%未満の範囲であること を特徴とする、情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミ ックス基板であり、請求項2に記載の発明は、Na 2O, K2O, Li2O, PbOを実質上含有しないこと を特徴とする、請求項1に記載の情報磁気記憶媒体用高 剛性ガラスセラミックス基板であり、請求項3に記載の 発明は、前記ガラスセラミックス基板において、その主 結晶相は、(1)コージェライトまたはコージェライト 固溶体および(2)スピネル結晶、スピネル結晶の固溶 体,エンスタタイト,エンスタタイト固溶体,β-石 英,β-石英固溶体の中から選ばれる少なくとも1種以 上であることを特徴とする、請求項1または2のいずれる かに記載の情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミック ス基板であり、請求項4に記載の発明は、前記ガラスセ ラミック基板において、各主結晶相の結晶粒子径が0. O 5 μm~O. 3 O μ m であることを特徴とする、請求 項1~3のいずれかに記載の情報磁気記憶媒体用高剛性

テーマコート' (参考

ガラスセラミックス基板であり、請求項5に記載の発明は、前記ガラスセラミック基板において、-50~+70℃の範囲における熱膨張係数が、30×10⁻⁷~50×10⁻⁷/℃の範囲であることを特徴とする、請求項1~4のいずれかに記載の情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミックス基板であり、請求項6に記載の発明は、前記ガラスセラミック基板において、研磨後の表面の表面租度Ra(算術平均粗さ)が3~9Å、表面最大粗さRma×が100Å以下であることを特徴とする、請求項1~5のいずれかに記載の情報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミックス基板であり、請求項7に記載の発明は、前記ガラスセラミック基板は酸化物基準の重量百分率で、

40	~6	50%
10	~2	20%
10	~2	20%未満
0	~	4%
0	~	4%
0.	5~	4%
0	~	5%
0	~	5%
2.	5~	8%
. 0	~	1 %
Ó	~	1 %
· 0	. ~	3%
O	~	5%
	1 0 1 0 0 0 0. 0 0 2. 0	10 ~2 10 ~2 0 ~ 0 ~ 0 . 5~ 0 ~ 2 . 5~ 0 ~ 0 ~

M o O ₃	0	~	3%
CeO	0	~	5%
E a a O a	0	~.'	5 %

の範囲の各成分を含有する原ガラスを熱処理することに より得られ、該ガラスセラミックの主結晶相は、(1) コージェライトまたはコージェライト固溶体および (2) スピネル結晶, スピネル結晶の固溶体, エンスタ タイト, エンスタタイト固溶体, β -石英, β -石英固 溶体の中から選ばれる少なくとも1種以上であることを 特徴とする、請求項1~6のいずれかに記載の情報磁気 記憶媒体用高剛性ガラスセラミックス基板であり、請求 項8に記載の発明は、前記ガラスセラミックスは、ガラ ス原料を溶融、成型および徐冷後、結晶化熱処理条件と して核形成温度が650℃~750℃、結晶化温度が7 50℃~1050℃で熱処理することにより得られこと を特徴とする、請求項7に記載の情報磁気記憶媒体用高 剛性ガラスセラミックス基板の製造方法であり、請求項 9に記載の発明は、請求項1~8のいずれかに記載の情 報磁気記憶媒体用高剛性ガラスセラミックス基板上に磁 気媒体被膜を形成して成る情報磁気記憶媒体ディスクで ある。尚、本明細書において、スピネル結晶とは、(M gおよび/またはZn) Al2O4, (Mgおよび/また はZn)2TiO4,前記2結晶間の固溶体としての混合 物の中から選ばれる少なくとも一種以上を指しており、 また、固溶体とは、前記各結晶にその他の成分が一部、 置換および/または侵入したものを指す。

フロントページの続き

式会社オハラ内

(51) Int. Cl. 7 識別記号 FΙ C03C 3/097 C03C 3/097 3/112 3/112 3/118 3/118 10/06 10/06 10/08 10/08 G11B 5/73 G11B 5/704 (72)発明者 石岡 順子 神奈川県相模原市小山1丁目15番30号 株

Fターム(参考) 4G062 AA11 AA18 CC01 CC09 DA05
DA06 DB04 DC01 DC02 DC03
DD01 DD02 DD03 DE01 DF01
EA01 EB01 EC01 ED04 EE02
EE03 EF01 EG01 EG02 EG03
FA01 FB03 FC01 FC02 FC03
FD01 FE01 FE02 FE03 FF01
FG01 FH01 FJ01 FK01 FL01
FL02 FL03 GA01 GA10 GB01
GC01 GD01 GE01 GE02 GE03
HH01 HH03 HH05 HH07 HH08
HH09 HH11 HH12 HH13 HH15
HH17 HH20 JJ01 JJ03 JJ04

NN40 PP05 QQ02 QQ06 QQ08 5D006 CB04 CB07 DA03 FA09

JJ05 JJ07 JJ10 KK01 KK03 KK05 KK07 KK10 MM27 NN33